

JP 03/02444

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

03.03.03

REC'D 21 MAR 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 4月 3日

出願番号

Application Number:

特願2002-101146

[ST.10/C]:

[JP2002-101146]

出願人

Applicant(s):

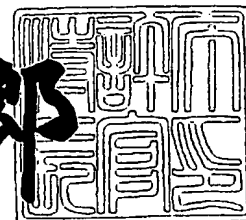
東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 1月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3001395

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001786

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 83/05
C08K 3/08
C08L 83/07

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 シマ リョウト

【氏名】 島 涼登

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 ナカシ 和己

【氏名】 中吉 和己

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 石川 ヒロキ

【氏名】 石川 裕規

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
 【発明の名称】 導電性シリコーンゴム組成物
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 100 重量部、
 (B) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン（本組成物を硬化させる量）、
 (C) 白金系触媒（本組成物の硬化を促進させる量）、
 (D) 金属系導電性付与剤 50～5,000 重量部、
 および
 (E) 界面活性剤の含有量が 0.3 重量%以下である球状シリコーンゴム粒子 5～500 重量部
 から少なくともなる導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項 2】 (B) 成分の含有量が、(A) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して、(B) 成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.1～10 モルとなる量であることを特徴とする、請求項 1 記載の導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項 3】 (C) 成分の含有量が、(A) 成分と (B) 成分の合計量に対して、(C) 成分中の白金金属が重量単位で 0.1～10,000 ppm となる量であることを特徴とする、請求項 1 記載の導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項 4】 (D) 成分が、導電性金属粉末、あるいは金属を蒸着またはメッキした微粉末であることを特徴とする、請求項 1 記載の導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項 5】 (E) 成分が、界面活性剤水溶液中にシリコーンゴム組成物を乳化した状態で硬化させた球状シリコーンゴム粒子であることを特徴とする、請求項 1 記載の導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項 6】 (E) 成分が、界面活性剤を水洗により除去した球状シリコーンゴム粒子であることを特徴とする、請求項 1 記載の導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項 7】 さらに、(F) 反応抑制剤を、(A) 成分 100 重量部に対

して 0.001～5 重量部含有することを特徴とする、請求項 1 記載の導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項 8】 さらに、(G) 有機溶剤を、(A) 成分～(E) 成分の合計 100 重量部に対して 0.1～100 重量部含有することを特徴とする、請求項 1 記載の導電性シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属系導電性充填剤および球状シリコーンゴム粒子を含有する導電性シリコーンゴム組成物に関し、詳しくは、前記ゴム粒子の配合による増粘が少なく、低硬度、低圧縮永久歪の高導電性シリコーンゴムを形成できる導電性シリコーンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

特開平 3-146557 号公報（米国特許第 5,229,037 号明細書）には、ジオルガノポリシロキサン、平均粒子径が 0.1～50 μm である球状シリコーンゴム粒子、金属系導電性充填剤、および硬化剤からなり、低硬度、低圧縮永久歪の高導電性シリコーンゴムを形成できる導電性シリコーンゴム組成物が開示されている。この球状シリコーンゴム粒子は、一般に、シリコーンゴム組成物を界面活性剤水溶液中で乳化した状態で硬化させた後、これをスプレードライヤー等により乾燥して調製されるので、表面あるいは内部に前記界面活性剤を含有するものであるが、これを配合して得られる導電性シリコーンゴム組成物の粘度が増加し、さらに球状シリコーンゴムを高充填して、低圧縮永久歪の導電性シリコーンゴムを作成しようとする、と、得られる導電性シリコーンゴム組成物の粘度が著しく増加し、均一な組成物を調製できないという問題がある。

【0003】

また、特開 2000-38510 号公報（米国特許第 6,017,587 号明細書）には、一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノ

ポリシロキサン、白金系触媒、金属系導電性充填剤、シリコーンゴム粒子、および有機溶剤からなり、前記導電性充填剤を高充填して、高導電性シリコーンゴムを形成できる導電性シリコーンゴム組成物が開示されている。しかし、このシリコーンゴム粒子は粉碎品で不定形であるが、これを配合して得られる導電性シリコーンゴム組成物の粘度が増加し、さらに球状シリコーンゴムを高充填して、低圧縮永久歪の導電性シリコーンゴムを作成しようとする、得られる導電性シリコーンゴム組成物の粘度が著しく増加し、均一な組成物を調製できないという問題が同様にある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記の問題に気付き、これを解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、金属系導電性充填剤および球状シリコーンゴム粒子を含有し、該ゴム粒子の配合による増粘が少なく、低硬度、低圧縮永久歪の高導電性シリコーンゴムを形成できる導電性シリコーンゴム組成物を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、

- (A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 100重量部、
 - (B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン（本組成物を硬化させる量）、
 - (C) 白金系触媒（本組成物の硬化を促進させる量）、
 - (D) 金属系導電性付与剤 50～5,000重量部、
- および
- (E) 界面活性剤の含有量が0.3重量%以下である球状シリコーンゴム粒子 5～500重量部

から少なくともなることを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物を詳細に説明する。

(A) 成分は本組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。(A) 成分のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示され、好ましくは、ビニル基、ヘキセニル基である。このアルケニル基の結合位置としては、分子鎖末端、分子鎖側鎖、分子鎖末端と分子鎖側鎖が例示される。また、(A) 成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合している基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等のアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。このような(A) 成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状が例示され、(A) 成分はこれらの分子構造を有するオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物であってもよい。また、(A) 成分の25℃における粘度は、50～500,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、100～50,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0007】

このような(A) 成分としては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキ

サン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサン、 $RSiO_{3/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサン、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位と $RSiO_{3/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサン、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位と $RSiO_{3/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサン、およびこれらのオルガノポリシロキサンの2種以上の混合物が例示される。なお、上記のRは置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、但し、一分子中の少なくとも2個のRはアルケニル基である。

【0008】

(B)成分は(A)成分の架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。このケイ素原子結合水素原子の結合位置としては、分子鎖末端、分子鎖側鎖、分子鎖末端と分子鎖側鎖が例示される。また、(B)成分中のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等のアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。このような(B)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状が例示され、(B)成分はこれらの分子構造を有するオルガノポリシロキ

サンの二種以上の混合物であってもよい。また、(B)成分の25℃における粘度は、1～500,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、5～1,000mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0009】

このような(B)成分としては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、 $R'_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサン、 $R'SiO_{3/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサン、 $R'_2SiO_{2/2}$ 単位と $R'SiO_{3/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサン、 $R'_2SiO_{2/2}$ 単位と $R'SiO_{3/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるオルガノポリシロキサン、およびこれらのオルガノポリシロキサンの2種以上の混合物が例示される。なお、上記の R' はアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基または水素原子であり、この一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、但し、一分子中の少なくとも2個の R' は水素原子である。

【0010】

(B) 成分の含有量は本組成物を硬化させるに十分な量であり、好ましくは、(A) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.1 ~ 10 モルの範囲内となる量であり、特に好ましくは、これが 0.3 ~ 10 モルの範囲内となる量である。これは、(B) 成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物が硬化途中で発泡したり、また得られるシリコンゴムの耐熱性が低下したりする傾向があるからである。

【0011】

(C) 成分は (A) 成分と (B) 成分のヒドロシリル化反応による架橋を促進するための白金系触媒である。このような (C) 成分としては、白金黒、白金担持アルミナ粉末、白金担持シリカ粉末、白金担持カーボン粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、これらの白金系触媒をメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、シリコン樹脂等の熱可塑性樹脂中に分散させて微粒子化した触媒が例示される。この白金系触媒を熱可塑性樹脂中に分散させて微粒子化した触媒は、例えば、特開昭 64-45468 号公報（米国特許第 4,766,176 号明細書）に記載されている。

【0012】

(C) 成分の含有量は本組成物の硬化を促進させるに十分な量であり、好ましくは、(A) 成分と (B) 成分の合計量に対して、(C) 成分中の白金金属が重量単位で 0.1 ~ 10,000 ppm の範囲内となる量である。これは、(C) 成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えて配合しても、硬化は期待ほど促進されないからである。

【0013】

(D) 成分は本組成物を硬化して得られるシリコンゴムに導電性を付与するための金属系導電性充填剤である。この (D) 成分としては、金、銀、ニッケル、銅等の金属微粉末；セラミック、ガラス、石英、有機樹脂等の微粉末表面に金、銀、ニッケル、銅等の金属を蒸着またはメッキした微粉末；およびこれらの 2

種以上の混合物が例示される。本組成物において、硬化後に良好な導電性シリコーンゴムを得ることができることから、(D)成分として銀微粉末を用いることが好ましい。この銀微粉末の形状としては、球状、フレーク状、フレーク樹枝状が例示される。このような(D)成分の平均粒径は限定されないが、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であり、特に好ましくは、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内である。このような(D)成分は、福田金属箔粉工業株式会社製のシルコートAgC-74SE、シルコートAgC-237、シルコートAgC2190、株式会社徳力化学研究所製のシルベストTCG-1、田中貴金属工業株式会社製のAY6032として入手可能である。

【0014】

(D)成分の含有量は、(A)成分100重量部に対して50～5,000重量部の範囲内であり、好ましくは、300～3,000重量部の範囲内である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物を硬化してなるシリコーンゴムの導電性が十分でなくなる傾向があり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物の加工性が悪化する傾向があるからである。

【0015】

(E)成分は本組成物の特徴的な成分であり、本成分の配合による増粘が少なく、圧縮永久歪の小さい高導電性シリコーンゴムを形成するための球状シリコーンゴム粒子であり、界面活性剤の含有量が0.3重量%以下であることを特徴とする。一般に、球状シリコーンゴム粒子は、界面活性剤水溶液中でシリコーンゴム組成物を乳化状態で硬化した後、これをスプレー乾燥等により水分を除去することにより得られるが、このようにして得られる球状シリコーンゴム粒子は、前記界面活性剤の含有量が0.5重量%以上である。そのため、このような球状シリコーンゴム粒子を(A)成分や(B)成分に配合すると、得られる組成物が著しく増粘し、均一な組成物を調製できないという問題がある。これに対して、界面活性剤の含有量が0.3重量%以下である球状シリコーンゴム粒子では、このような問題がないことがわかった。また、(E)成分の平均粒径は限定されないが、好ましくは、 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内であり、特に好ましくは、 $0.5 \sim$

300 μ m の範囲内である。

【0016】

このような (E) 成分を調製する方法としては、例えば、液状シリコーンゴム組成物を界面活性剤により温度 0℃～25℃ の範囲で水中に乳化して水性エマルジョンを形成し、しかる後、前記エマルジョンを温度 25℃ 以上の水中に分散させて液状シリコーンゴム組成物を粒状に硬化させたり（特開昭 62-243621 号公報；米国特許第 4,742,142 号明細書参照）、一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシル基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン、硬化触媒、および一分子中に少なくとも 1 個の不飽和炭化水素基を有するエポキシ化合物からなるシリコーンゴム組成物を界面活性剤水溶液中に乳化し、次いで高温の液体または気体と接触させてシリコーンゴム組成物を粒状に硬化させたり（特開昭 64-56735 号公報；米国特許第 4,849,564 号明細書）、一分子中にアルケニル基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサンからなるシリコーンゴム組成物を界面活性剤水溶液中に乳化した後、これに白金系触媒を添加して、シリコーンゴム組成物を粒状に硬化させたり（特開平 10-298302 号公報；米国特許第 5,969,039 号明細書参照）、あるいは一分子中に少なくとも 2 個のシラノール基を有するオルガノポリシロキサン、および架橋剤からなる縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を界面活性剤水溶液中に乳化した後、これに界面活性剤水溶液中に乳化した縮合反応用触媒を添加して、シリコーンゴム組成物を粒状に硬化する方法（特開 2001-240679 号公報参照）等により得られた球状シリコーンゴム粒子の水系サスペンションを、スプレードライヤー等で乾燥して球状シリコーンゴム粒子を調製し、次いで、この球状シリコーンゴム粒子を水中あるいはアルカリ水中で攪拌した後、水を除去し、再度、水中で攪拌し、遠心分離機等で脱水し、必要に応じて、低級アルコール溶液中で攪拌した後、遠心分離機等でアルコールを除去し、ドライヤーで乾燥する方法、上記の球状シリコーンゴム粒子の水系サスペンションを濾過して、球状シリコーンゴム粒子を回収し、次いで、この球状シリコーンゴム粒子を水中あるいはア

ルカリ水中で攪拌した後、水を除去し、再度、水中で攪拌し、遠心分離機等で脱水し、必要に応じて、低級アルコール溶液中で攪拌した後、遠心分離機等でアルコールを除去し、ドライヤーで乾燥する方法が挙げられる。

【0017】

(E) 成分の含有量は、(A) 成分100重量部に対して5～500重量部の範囲内であり、好ましくは10～300重量部の範囲内である。これは、(E) 成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、低硬度で圧縮永久歪が小さい高導電性のシリコンゴムを形成できなくなるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、均一な組成物を調製することが難しいからである。

【0018】

本組成物には、その他任意の成分として、本組成物の硬化反応を調整するために(F) 反応抑制剤を含有してもよい。この(F) 成分としては、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、2-エチニルイソプロパノール、2-エチニルブタン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレン系アルコール類；トリメチル(3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オキシ)シラン、メチルビニルビス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン、((1,1-ジメチル-2-プロピニル)オキシ)トリメチルシラン等のシリル化アセチレン系アルコール類；ジアリルマレート、ジメチルマレート、ジエチルフマレート、ジアリルフマレート、ビス(メトキシイソプロピル)マレート等の不飽和カルボン酸エステル類；2-イソブチル-1-ブテン-3-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3-メチル-3-ヘキセン-1-イン、1-エチニルシクロヘキセン、3-エチル-3-ブテン-1-イン、3-フェニル-3-ブテン-1-イン等の共役ene-yne類；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシクロテトラシロキサン類が例示される。このような(F) 成分の含有量は限定されないが、好ましくは、(A) 成分100重量部に対して0.001～5重量部の範囲内である。

【0019】

また、本組成物には、その加工性を向上させるため（G）有機溶剤を含有してもよい。このような（G）成分はヒドロシリル化反応を阻害しないものであればよく、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン、*n*-ドデシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物；*n*-デカン、*i*-デカン、*n*-ウンデカン、*n*-ドデカン、*n*-トリデカン、*n*-テトラデカン、シクロオクタン等の鎖状もしくは環状の脂肪族炭化水素化合物もしくはこれらの二種以上の混合物からなるパラフィン系混合溶剤やイソパラフィン系混合溶剤；安息香酸エチル、フタル酸ジエチル等のエステル化合物；ジブチルエーテル、アニソール、フェネトール等のエーテル化合物、およびこれらの有機溶剤の二種以上の混合物が例示される。この（G）成分は、（C）成分として、白金系触媒をメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、シリコーン樹脂等の熱可塑性樹脂中に分散させて微粒子化した触媒を用いた場合には、これらの熱可塑性樹脂を溶解しないような有機溶剤が好ましい。

【 0 0 2 0 】

（G）成分の含有量は任意量であるが、（A）成分～（E）成分の合計 1 0 0 重量部に対して 0.1～1 0 0 重量部の範囲内であることが好ましく、さらには、0.1～5 0 重量部の範囲内であることが好ましく、特には、0.1～1 0 重量部の範囲内であることが好ましい。これは、（G）成分の含有量が、上記範囲の下限未満であると、得られる組成物の加工性を十分に向上させることができなくなる傾向があり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物中で（D）成分が分離しやすくなる傾向があるからである。

【 0 0 2 1 】

また、本組成物には、加工性を調整したり、また得られるシリコーンゴムの物理特性を調整するために、ヒュームドシリカ、湿式シリカ、カーボンブラック等の補強性充填剤；焼成シリカ、粉碎石英、二酸化チタン等の非補強性充填剤；その他、接着促進剤、難燃剤、熱安定剤、顔料、染料を含有してもよい。

【 0 0 2 2 】

本組成物は、低硬度、低圧縮永久歪の高導電性シリコーンゴムを形成するために球状シリコーンゴム粒子を高充填しても、加工性の良好な導電性シリコーンゴム組成物とすることができるので、低応力で高導電率（低抵抗率）が要求される導電性シリコーンゴムを形成するための原料として好適であり、また、導電性接着剤、放熱性接着剤、電磁波シールド剤として好適である。本組成物は、取扱作業性が優れるので、加圧成形、トランスファー成形、射出成形、カレンダー成形等の成形方法に適用できる。このようにして得られるシリコーンゴムは、高導電、高放熱で低硬度、低圧縮永久歪であるので、フレキシブルコネクタや異方導電性フィルム等の各種電極材料、シートやパッド状の放熱材料として好適である。

【0023】

【実施例】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物を実施例、比較例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25℃における値である。なお、導電性シリコーンゴム組成物の25℃における粘度は、E型回転粘度計（株式会社トキメック製のDVU-EII型）により測定した。また、導電性シリコーンゴムの硬さ、圧縮永久歪、抵抗率は次のようにして測定した。

【0024】

導電性シリコーンゴム組成物を90℃で5分間圧縮成型し、続いて150℃で2時間熱処理して、厚さ1mmのシート状の導電性シリコーンゴムと、直径28mm、厚さ12mmの円柱状の導電性シリコーンゴムを作製した。この導電性シリコーンゴムの硬さは、JIS K 6253に規定のタイプAデュロメータにより測定した。また、この導電性シリコーンゴムの圧縮永久歪は、JIS K 6262に規定の圧縮永久ひずみ試験（試験片を圧縮する割合：25%；試験温度：150℃；試験時間：22時間）により測定した。また、この導電性シリコーンゴムの抵抗率は、JIS K 7194に規定の四探針法により測定した。

【0025】

【参考例1】

25℃における粘度が400mPa・sであるヒドロシリル化反応硬化型シリコー

ンゴム組成物（硬化して、J I S K 6253に規定されるタイプAデュロメータ硬さが37であるシリコンゴムを形成する。）100重量部を5℃で均一に混合して、これに25℃の純水（電気伝導度＝ $0.2\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ）200重量部およびポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（HLB＝13.1）4重量部と速やかに混合した後、ホモジナイザー（ $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）を通して均一なシリコンゴム組成物の水系エマルジョンを調製した。

【0026】

次に、このシリコンゴム組成物の水系エマルジョンを30℃で6時間静置してシリコンゴム粉末の水分散液とした。このシリコンゴム粉末の水分散液を80℃で1時間加熱した後、温度300℃の空气中に吐出量3リットル／時間の条件でスプレードライして、数平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ である球状シリコンゴム粒子を調製した。

【0027】

この球状シリコンゴム粒子10gとイソプロピルアルコール溶液100gをホモディスパーにより1000rpmで10分間攪拌し、さらに500rpmで10分間攪拌した後、これを室温で12時間放置した。その後、この分散液を濾紙により濾過して、濾液を採取した。この濾液をエバポレーターにより80℃で70mm Hgの条件下でイソプロピルアルコールを留去した後、得られた残分中の界面活性剤の量をプロトン核磁気共鳴スペクトル分析により求めた。その結果、球状シリコンゴム粒子に含有される界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）の含有量は0.5重量%であることが確認された。

【0028】

[参考例2]

参考例1で調製した球状シリコンゴム粒子10重量部を、1重量%－水酸化ナトリウム水溶液0.2重量部と純水（電気伝導度＝ $0.2\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ）100重量部の混合液と共に室温でホモディスパーにより3,000rpmで1時間攪拌した後、1.5時間静置した。その後、この球状シリコンゴム粒子を濾紙により濾過した。濾別した球状シリコンゴム粒子のスラリーを純水（電気伝導度＝ $0.2\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ）100重量部と共に再びホモディスパーで1時間攪拌した後、1.5

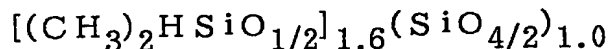
時間静置した。その後、この球状シリコーンゴム粒子を濾別し、純水で洗浄する操作を2回行って、球状シリコーンゴム粉末のスラリーを調製し、これを100℃のオーブン中で乾燥した。この球状シリコーンゴム粒子に含有される界面活性剤（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）の含有量を上記と同様の方法により測定したところ、0.1重量%であることが確認された。

【0029】

〔実施例1〕

(A) 成分として、粘度が40,000 mPa・sである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基の含有量＝0.1重量%）

100重量部、(B) 成分として、平均単位式：



で示されるオルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝1.0重量%）0.8重量部（(A) 成分中のビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が2モルとなる量）、(C) 成分として、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を軟化点80～90℃の熱可塑性シリコーン樹脂中に分散して微粒子化した、平均粒径2 μmの白金系触媒14重量部（前記(A) 成分と前記(B) 成分の合計に対して、触媒中の白金金属が重量単位で230 ppmとなる量である。）、(D) 成分として、平均粒径が7 μmであり、比表面積が0.7 m²/gであるフレーク状銀微粉末（福田金属箔粉工業株式会社製の商品名シルコートAgC2190）600重量部、(E) 成分として、参考例2で調製した球状シリコーンゴム粒子100重量部、および(F) 成分として、メチルビニルビス(3-メチルー1-ブチン-3-オキシ)シラン0.07重量部を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。

【0030】

〔比較例1〕

実施例1において、参考例2で調製した球状シリコーンゴム粒子の代わりに参考例1で調製した球状シリコーンゴム粒子を同量配合した以外は実施例1と同様にして導電性シリコーンゴム組成物を調製しようとしたが、粘度上昇が著しく、均一な組成物を調製することができなかった。

【0031】

【表1】

区 分 項 目	実施例1	比較例1
粘度 (Pa·s)	1000	—
硬さ	59	—
圧縮永久歪(%)	55	—
抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	3×10^{-4}	—

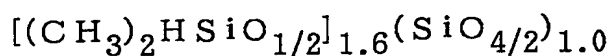
【0032】

表1の結果から、界面活性剤の含有量が0.1重量%である球状シリコーンゴム粒子は、界面活性剤の含有量が0.5重量%である球状シリコーンゴム粒子に比較して、これを同量配合した導電性シリコーンゴム組成物を増粘させず、均一な組成物を調製できることがわかった。

【0033】

【実施例2】

(A) 成分として、粘度が40,000 mPa·sである分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基の含有量=0.1重量%）100重量部、(B) 成分として、平均単位式：



で示されるオルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.0重量%）0.8重量部 { (A) 成分中のビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が2モルとなる量 }、(C) 成分として、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を軟化点80~90℃の熱可塑性シリコーン樹脂中に分散して微粒子化した、平均粒径2 μm の白金系触媒14重量部 { 前記(A)成分と前記(B)成分の合計に対して、触媒中の白金金属が重量単位で230 ppmとなる量である。 }、(D) 成分として、平均粒径が7 μm であり、比表面積が0.7 m^2/g であるフレーク状銀微粉末（福田金属箔粉工業株式会社製の商品名シルコートAGC2190）600重量部、(E) 成分として、参考例2で調製した球状シリコーンゴム粒子50重量部、(F) 成分として、メチ

ルビニルビス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン0.07重量部、および(G)成分として、イソパラフィン系溶剤(日本石油化学株式会社製の商品名アイソゾール400K)36重量部を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。

【0034】

[実施例3]

実施例2において、参考例2で調製した球状シリコーンゴム粒子の配合量を100重量部とした以外は実施例2と同様にして導電性シリコーンゴム組成物を調製した。

【0035】

[実施例4]

実施例2において、参考例2で調製した球状シリコーンゴム粒子の配合量を150重量部とした以外は実施例2と同様にして導電性シリコーンゴム組成物を調製した。

【0036】

[比較例2]

実施例2において、参考例2で調製した球状シリコーンゴム粒子の代わりに参考例1で調製した球状シリコーンゴム粒子を同量配合した以外は実施例2と同様にして導電性シリコーンゴム組成物を調製した。

【0037】

[比較例3]

実施例3において、参考例2で調製した球状シリコーンゴム粒子の代わりに参考例1で調製した球状シリコーンゴム粒子を同量配合した以外は実施例3と同様にして導電性シリコーンゴム組成物を調製しようとしたが、粘度上昇が著しく、均一な組成物を調製することができなかった。

【0038】

[比較例4]

実施例4において、参考例2で調製した球状シリコーンゴム粒子の代わりに参考例1で調製した球状シリコーンゴム粒子を同量配合した以外は実施例4と同様

にして導電性シリコーンゴム組成物を調製しようとしたが、粘度上昇が著しく、均一な組成物を調製することができなかった。

【0039】

【表2】

区 分 項 目	実 施 例			比 較 例		
	2	3	4	2	3	4
粘度 (Pa・s)	300	700	1000	600	—	—
硬さ	58	59	60	58	—	—
圧縮永久歪 (%)	70	55	40	70	—	—
抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	3×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}	—	—

【0040】

表2の結果から、界面活性剤の含有量が0.1重量%である球状シリコーンゴム粒子は高充填しても、加工性のよい導電性シリコーンゴム組成物を形成することができることがわかった。一方、界面活性剤の含有量が0.5重量%である球状シリコーンゴム粒子を高充填しようとする、粘度が著しく増加し、均一な導電性シリコーンゴム組成物を調製することが困難となることがわかった。また、表2の結果から、導電性シリコーンゴムの抵抗率、硬さは、球状シリコーンゴム粒子の含有量によらずほぼ一定であるのに対し、球状シリコーンゴム粒子の添加量が増加するに従って、圧縮永久歪が小さくなることがわかった。特に、実施例3（球状シリコーンゴム粒子を、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部に対して150重量部含有する導電性シリコーンゴム組成物）において、高導電性を示すと同時に、従来以上に圧縮永久歪が小さい導電性シリコーンゴムが得られることがわかった。

【0041】

【発明の効果】

本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、金属系導電性充填剤および球状シリコーンゴム粒子を含有し、該ゴム粒子の配合による増粘が少なく、圧縮永久歪が小さい高導電性シリコーンゴムを形成できるという特徴がある。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 金属系導電性充填剤および球状シリコーンゴム粒子を含有し、該ゴム粒子の配合による増粘が少なく、圧縮永久歪が小さい高導電性シリコーンゴムを形成できる導電性シリコーンゴム組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部、(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン(本組成物を硬化させる量)、(C) 白金系触媒(本組成物の硬化を促進させる量)、(D) 金属系導電性充填剤50～5,000重量部、および(E) 界面活性剤の含有量が0.3重量%以下である球状シリコーンゴム粒子5～500重量部から少なくともなる導電性シリコーンゴム組成物。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-101146
受付番号	50200480508
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 4月 4日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 4月 3日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000110077]

1. 変更年月日	1996年10月14日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
氏 名	東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社